



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Rec'd PCT/PTO 28 JAN 2005
10/522666

Bescheinigung

Certificate

Attestation REC'D 19 SEP 2003

WIPO

PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405686.3

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk





Anmeldung Nr:
Application no.: 02405686.3
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 12.08.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4002 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit
Dispersionsfarbstoffen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

D06P/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR



Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Fasermaterialien, insbesondere Mischfasern, die Cellulose enthalten, mit Dispersionsfarbstoffen.

Für das Färben oder Bedrucken der hydrophilen Cellulosefasern werden üblicherweise wasserlösliche Reaktivfarbstoffe verwendet, die Färbungen mit guten Waschechtheiten ergeben. Dabei reagieren die oberflächlich zugänglichen Alkoholatgruppen der Cellulosefaser mit den faserreaktiven Gruppen der Reaktivfarbstoffe unter Ausbildung einer kovalenten Faser-Farbstoff-Bindung. Im Gegensatz dazu werden die hydrophoben Polyesterfasern mit wasserunlöslichen Dispersionsfarbstoffen gefärbt oder bedruckt, die aus der wässrigen Färbepreparation in die hydrophobe Faser hinein migrieren. Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Cellulose- und der Polyesterfaser sind naturgemäss auch die anzuwendenden Färbebedingungen verschieden.

Die Sortimentenerweiterung an Web- und Maschenwarenartikeln führt zu einer vermehrten Verwendung von Natur- und Chemiefasern in Fasermischungen. Durch den Einsatz solcher Mischungen kann der Verbrauch natürlicher Rohstoffe, wie Baumwolle, erheblich eingeschränkt, zugleich aber auch die Qualität der Artikel und ihr Komfort beim praktischen Gebrauch verbessert werden. Der wachsende Einsatz der verschiedensten Fasermischungen erfordert die Anwendung spezieller Färbeverfahren, bei denen die Eigenschaften jeder Faserkomponente sowie deren Verhalten gegenüber Farbstoffen und begleitenden Färbechemikalien berücksichtigt werden müssen.

Grundsätzlich sind zwei Verfahrensarten für das Färben von Fasermischungen bekannt, das Zweibadverfahren, bei dem jede Komponente der Fasermischung getrennt gefärbt wird, sowie das Einbadverfahren, mit nur einem Färbegang für alle anwesenden Faserkomponenten. Das Einbadverfahren ist u.a. deshalb komplizierter, weil die Bedingungen auf die empfindlichste der Faserkomponenten abzustimmen sind, und die für die Färbung ausgewählten Farbstoffe oftmals eine unterschiedliche Affinität zu den eingesetzten Fasern aufweisen. Andererseits bringt das Einbadverfahren aber in den

meisten Fällen eine wesentliche Einsparung an Ressourcen, wie Wasser, Energie und eingesetzte Chemikalien.

Der Bedarf und die Verbreitung speziell von Fasermischungen aus Cellulose mit Polyester ist in den letzten Jahren stetig gewachsen.

Das Färben von Mischfasern aus Cellulose und Polyester erfolgt üblicherweise mit einer Mischung aus Reaktiv- und Dispersionsfarbstoffen, d.h. mindestens einem für die jeweilige Faserart geeigneten Farbstoff. Die miteinander zu kombinierenden Farbstoffe aus den verschiedenen Farbstoffklassen sollten neben einer vergleichbaren Affinität zu der jeweiligen Faserart auch gleiche oder zumindest ähnliche Nuancen aufweisen, um ein einheitliches Warenbild zu gewährleisten.

Für das Bedrucken von Fasermischungen aus Cellulose und Polyester kommt nur der Pigmentdruck in Frage, bei dem ein geeignetes Bindeharz die Haftung des Pigments auf der Faser sicherstellt.

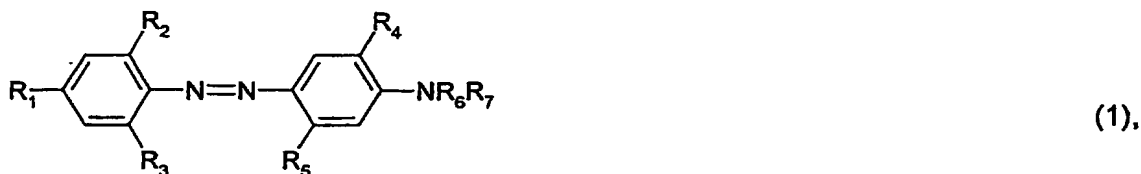
Infolgedessen besteht weiterhin ein Bedarf nach einem vereinfachten Verfahren, dass sich sowohl für das Färben als auch das Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien, insbesondere cellulosehaltigen Mischfasern, eignet. Es sollte sich um ein einbadiges Verfahren handeln, dass die verschiedenen Faserarten gleichzeitig einfärbt und insbesondere egale Färbungen oder Drucke mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit einer wässrigen Zusammensetzung behandelt, die ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polyesterharz und einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Acrylatbinder enthält.

Als Dispersionsfarbstoff eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren solche Farbstoffe, welche im Colour Index, 3. Auflage (3. Revision 1987 inclusive Additions and Amendments bis No. 85) unter "Disperse Dyes" beschrieben sind. Es sind beispielsweise carbonsäure-

und/oder sulfosäuregruppenfreie Nitro-, Amino-, Aminoketon-, Ketanim-, Methin-, Polymethin-, Diphenylamin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Oxazin- oder Cumarinfarbstoffe und insbesondere Anthrachinon- und Azofarbstoffe, wie Mono- oder Disazofarbstoffe.

Bevorzugt entsprechen die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Dispersionsfarbstoffe der Formel



worin

R₁ Halogen, Nitro oder Cyano,

R₂ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R₃ Wasserstoff, Halogen oder Cyano,

R₄ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₅ Wasserstoff, Halogen oder C₂-C₄-Alkanoylamino, und

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Allyl, C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, sind,



worin

R₈ Wasserstoff, Phenyl oder Phenylsulfonyl ist, wobei der Benzolring in Phenyl und Phenylsulfonyl gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Sulfo oder C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy substituiert ist,

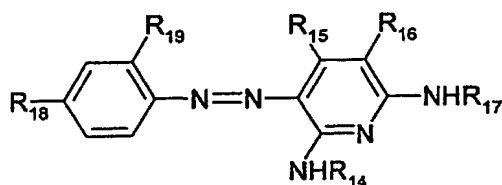
R₉ unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Amino oder Hydroxy,

R₁₀ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₁₁ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder den Rest -O-C₆H₅-SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅,

R₁₂ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro und

R₁₃ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro bedeuten,



(3),

worin

R₁₄ C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist,

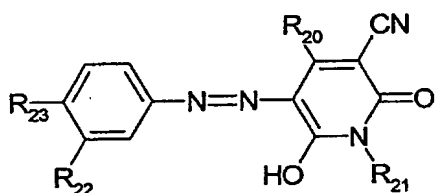
R₁₅ C₁-C₄-Alkyl,

R₁₆ Cyano,

R₁₇ den Rest der Formel $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-C_6H_5$,

R₁₈ Halogen, Nitro oder Cyano, und

R₁₉ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano bedeuten,



(4),

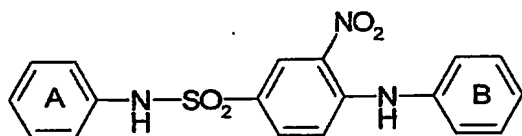
worin

R₂₀ C₁-C₄-Alkyl,

R₂₁ C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, und

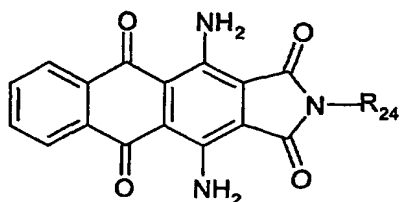
R₂₂ den Rest $-COOCH_2CH_2OC_6H_5$ und R₂₃ Wasserstoff oder

R₂₂ Wasserstoff und R₂₃ $-N=N-C_6H_5$ bedeuten, sind,



(5),

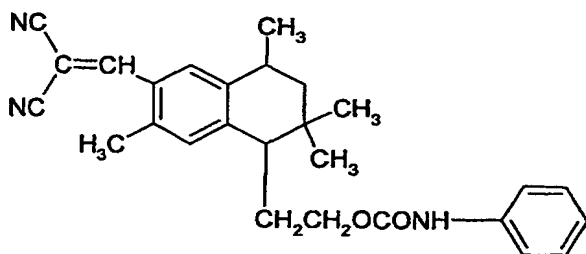
wobei die Ringe A und B unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sind,



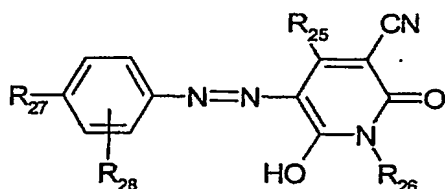
(6),

worin

R_{24} für C₁-C₄-Alkyl steht, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoyloxy oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiert ist,



(7),



(8),

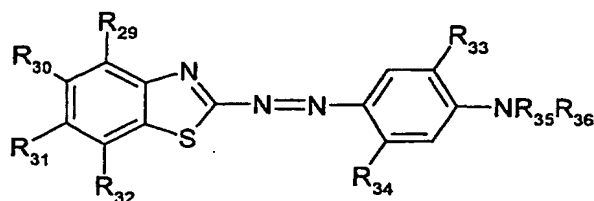
worin

R_{25} C₁-C₄-Alkyl,

R_{26} C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist,

R_{27} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, und

R_{28} Wasserstoff, Nitro, Halogen oder Phenylsulfonyloxy bedeuten,



(9),

worin

R_{29} , R_{30} , R_{31} und R_{32} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen,

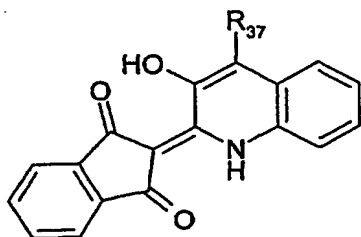
R_{33} Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R_{34} Wasserstoff, Halogen oder Acylamino, und

R_{35} und R_{36} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, welches unsubstituiert oder

durch Hydroxy, Cyano, Acetoxy oder Phenoxy substituiert ist, sind

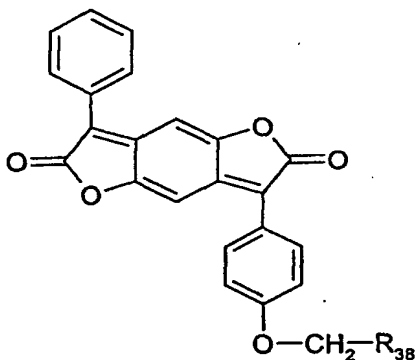
oder der Farbstoff der Formel



(10),

worin

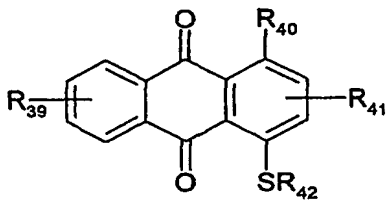
R_{37} Wasserstoff oder Halogen ist,



(11),

worin

R_{38} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Tetrahydrofuran-2-yl, oder einen gegebenenfalls im Alkylteil durch C_1 - C_4 -Alkoxy substituierten C_1 - C_4 -Alkoxycarbonylrest bedeutet,



(12),

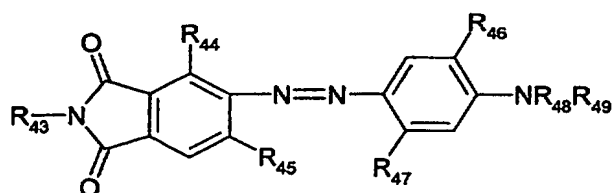
worin

R₃₉ Wasserstoff, gegebenenfalls im Phenylteil durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Thiophenyl,

R₄₀ Wasserstoff, Hydroxy oder Amino,

R₄₁ Wasserstoff, Halogen, Cyano oder gegebenenfalls im Phenylteil durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Thiophenyl, Phenoxy oder Phenyl, und

R₄₂ gegebenenfalls im Phenylteil durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten, oder



(13),

worin

R₄₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

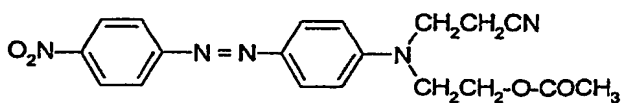
R₄₄ und R₄₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R₄₆ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₄₇ Wasserstoff, Halogen oder C₂-C₄-Alkanoylamino, und

R₄₈ und R₄₉ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, sind.

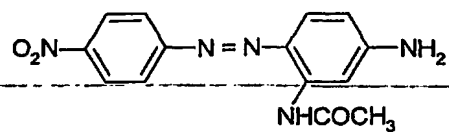
Beispielhaft erwähnt für die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Dispersionsfarbstoffe seien die Farbstoffe der Formeln



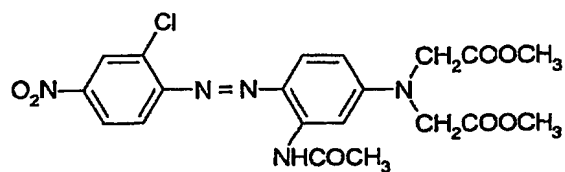
(1a),



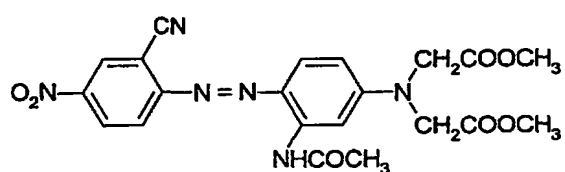
(1b),



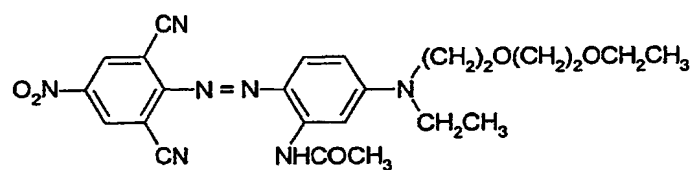
(1c),



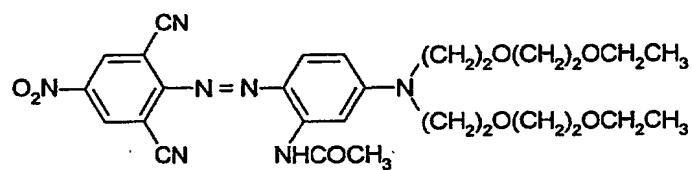
(1d),



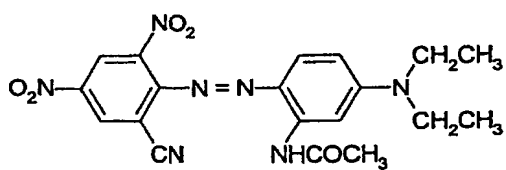
(1e),



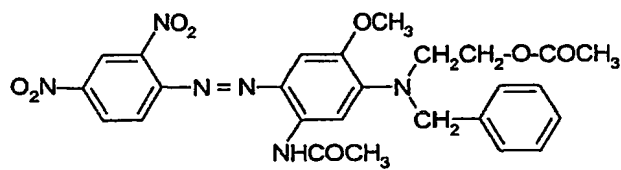
(1f),



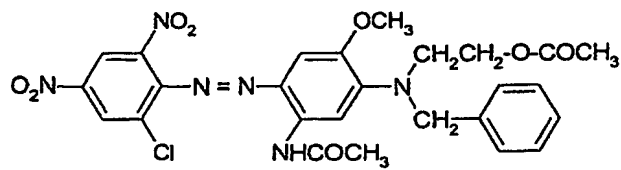
(1g),



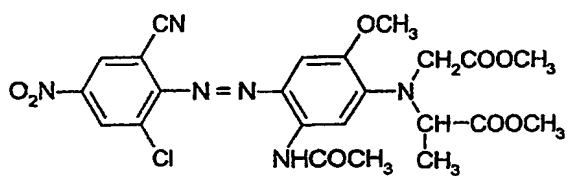
(1h),



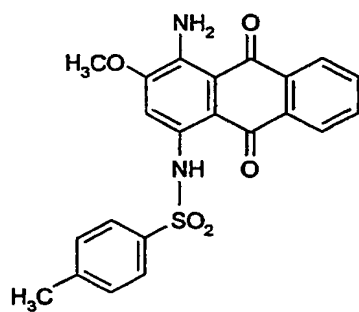
(1i),



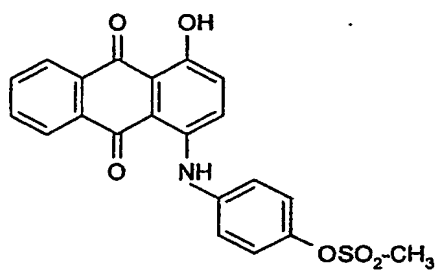
(1j),



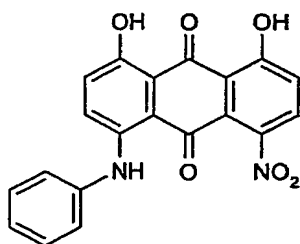
(1k),



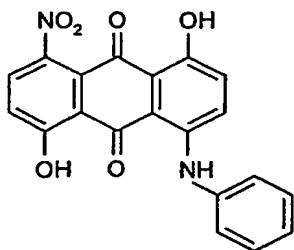
(2a),



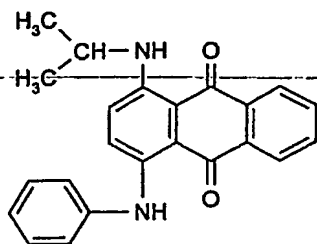
(2b),



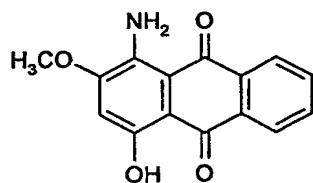
(2c),



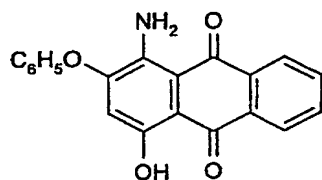
(2d),



(2e),



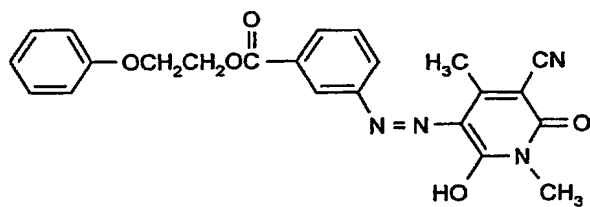
(2f),



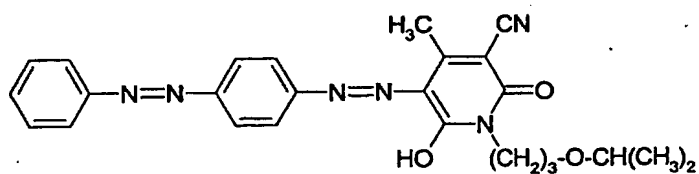
(2g),



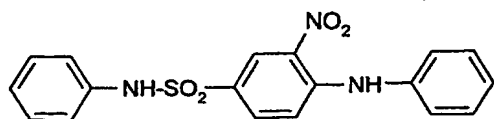
(3a),



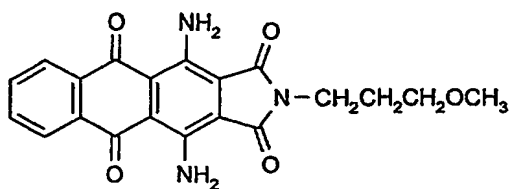
(4a),



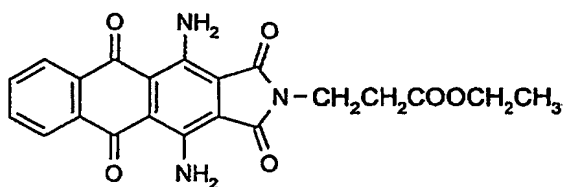
(4b),



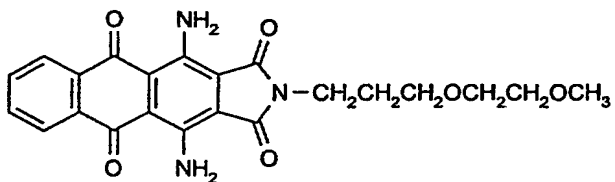
(5a),



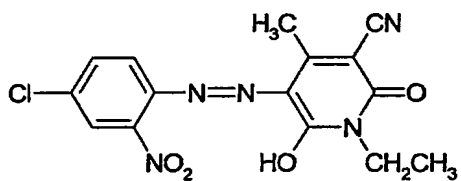
(6a),



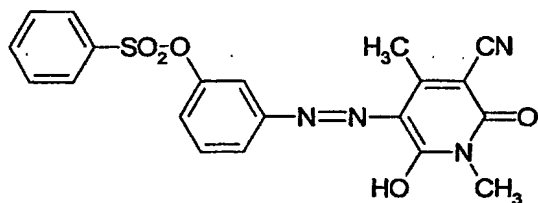
(6b),



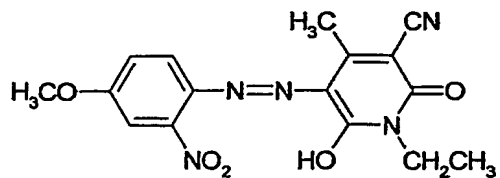
(6c),



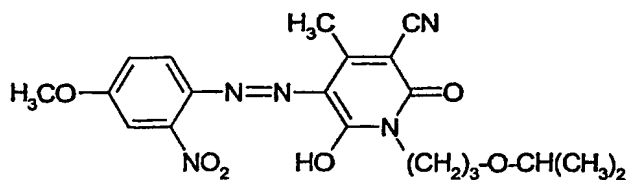
(8a),



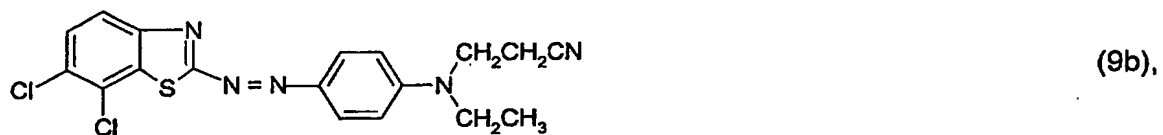
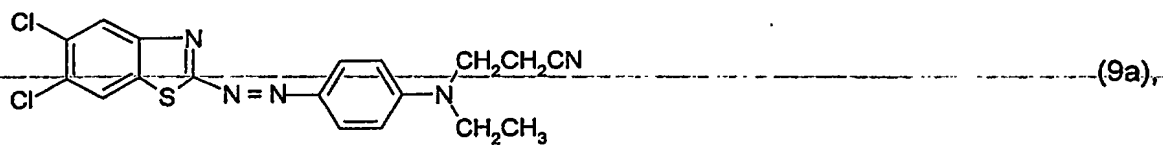
(8b),

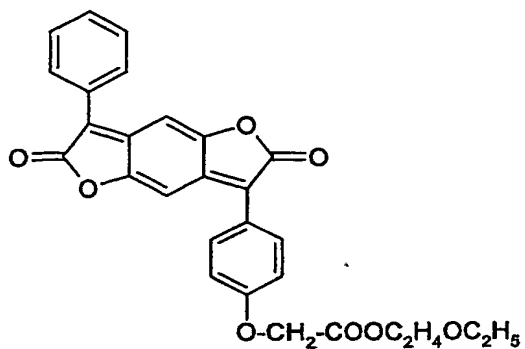


(8c),

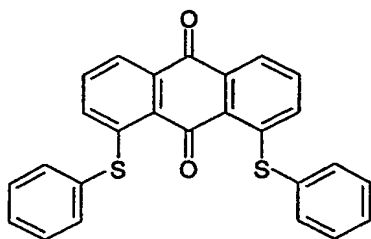


(8d),

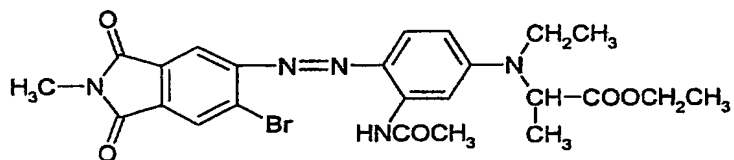




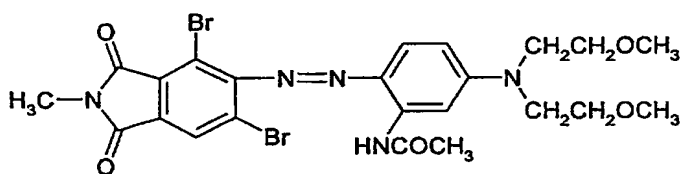
(11c) und



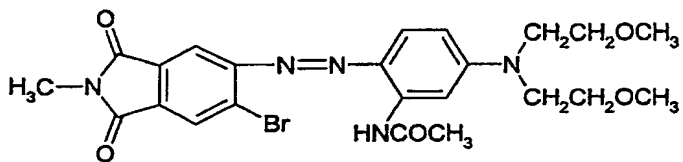
(12a),



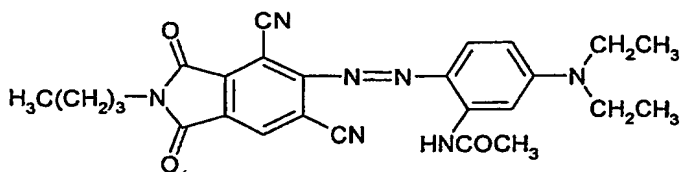
(13a),



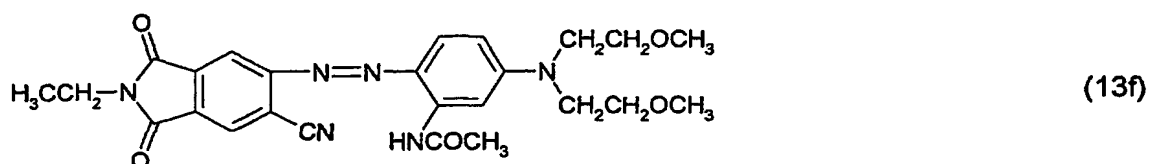
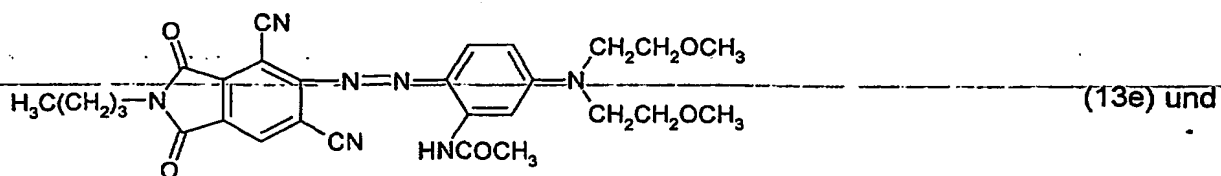
(13b),



(13c),



(13d),



genannt.

Die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Dispersionsfarbstoffe können einzeln oder als Mischung aus zwei oder mehreren Dispersionsfarbstoffen eingesetzt werden.

Bevorzugt sind die Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1d), (1e), (1f), (1g), (1h), (1i), (1j), (1k), (4a), (6b), (8a), (8b), (8c), (8d), (11b), (13a), (13b), (13c), (13d), (13e) und (13f).

Die Dispersionsfarbstoffe der Formeln (1) bis (13) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen nach bekannten Standard-Verfahren hergestellt werden, wie z.B. durch übliche Diazotierungs-, Kupplungs-, Addition- und Kondensationsreaktionen.

Als Acrylatbinder kommen die aus dem textilen Pigmentdruck bekannten Bindemittel in Betracht. Geeignete Acrylatbinder sind beispielsweise Acrylpolymerisate, wie z.B. Poly(meth)acrylsäureester, oder Mischpolymerisate von (Meth)acrylsäureestern mit geeigneten Comonomeren, wie z.B. Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar-, Itacon-, Mesacon-, Citracon-, Vinylessig-, Vinyloxyessig-, Vinylpropion-, Croton-, Aconit-, Allylessig-, Allyloxyessig-, Allylmalon-, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfon-, Glutacon- oder Allylbernsteinsäure oder mit Estern dieser Säuren, (Meth)acrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, (Meth)acrolein, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylcaprolactam, Styrol-derivate oder Vinylphosphonsäure; Polyamid-derivate; Kunstharzdispersionen; Mischpolymerisate auf Vinylbasis; Diamid-Aldehyd-Vorkondensate; Mischpolymerisate enthaltend N-Vinyl-lactam oder Polymerisate auf Butadienbasis, in Betracht. Geeignete Acrylatbinder sind in wässrigem oder wassermischbare organische Lösungsmittel

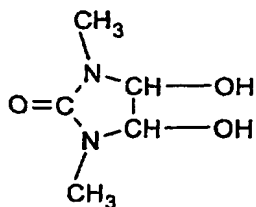
enthaltendem wässrigen Medium, gegebenenfalls unter Zusatz von Basen, löslich. Die besagten Acrylatbinder werden vorzugsweise als wässrige Formulierung verwendet. Solche Acrylatbinder sind im Handel in saurer oder in teilweise oder vollständig neutralisierter Form erhältlich, z.B. Primal®-(Rohm & Haas), Neocryl®-(NeoResins), Carbocet®-(BF Goodrich), Joncryl®-(Johnson Polymers) oder ALCOPRINT®-Binder (Ciba Spezialitätenchemie).

Geeignete wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyesterharze sind aus der Lackindustrie bekannt und werden dort als Bindemittel bei der Herstellung von umweltverträglichen, wasserbasierenden Lacken eingesetzt. Solche Polyesterharze werden z.B. in der US-A-4,054,614 beschrieben. Sie werden vorzugsweise als wässrige Formulierung verwendet und sind im Handel erhältlich, z.B. Dynapol®-(Degussa), Bayhydrol®-(Bayer) oder Worlée®Pol-Harze (Worlée).

Das Gewichtsverhältnis von Polyesterharz zu Acrylatbinder in der Zusammensetzung (als Trockenmasse) beträgt z.B. 4:1 bis 1:1, vorzugsweise 2:1 bis 1:1.

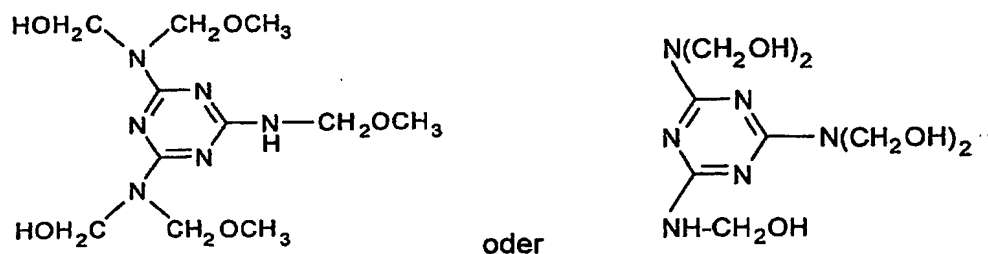
Ferner können zusätzlich Vernetzer verwendet werden, die mit den Hydroxylgruppen von Acrylatbinder und Polyesterharz reagieren. Diese können gleichzeitig, vor oder nach dem Acrylatbinder und Polyesterharz auf das Fasermaterial aufgebracht werden. Vorzugsweise sind sie zusätzlich in den erfindungsgemäss verwendeten wässrigen Zusammensetzungen anwesend und werden gleichzeitig mit Acrylatbinder und Polyesterharz auf das Fasermaterial aufgebracht.

Als Vernetzer eignen sich z.B. wasserlösliche Melamin-, Formaldehyd-Melamin- und Formaldehyd-Harnstoffharze oder Vorkondensate, wie Trimethylolmelamin, Hexamethylolmelamin oder Dimethylolharnstoff oder wasserlösliche Formaldehyd-(Vor)kondensationsprodukte mit Formamid, Thioharnstoff, Guanidin, Cyanamid, Dicyandiamid und/oder wasserlöslichen organischen Sulfonaten wie z.B. Natriumsalz der Naphthalinsulfonsäure, oder Glyoxal-harnstoffderivate, wie z.B. die Verbindung der Formel



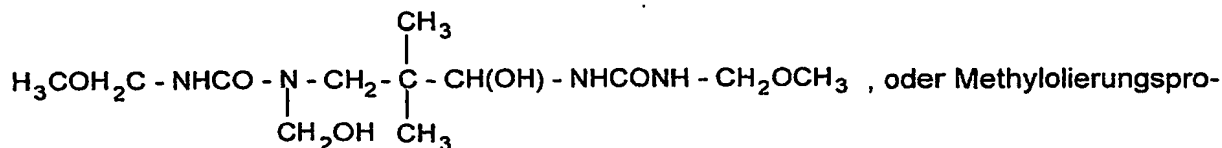
und vor allem N-Methyolderivate von stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder N-Methylol-Harnstoff Verbindungen.

Beispiele für die gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte sind die Verbindungen der Formeln



Bei den gegebenenfalls veretherten N-Methylol-Harnstoff-Verbindungen handelt es sich z.B. um gegebenenfalls nachträglich veretherte Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, wobei als Harnstoffderivate beispielsweise cyclische Ethylen- oder Propylen-Harnstoffe, die in der Alkylengruppe auch Substituenten wie Hydroxylgruppen enthalten können, Urone oder gegebenenfalls substituierte Triazonharze in Frage kommen.

Beispiele für entsprechende N-Methylol-Harnstoff-Verbindungen sind gegebenenfalls modifizierte N-Methylol-Hydroxyethylenharnstoff-Produkte, z.B. die Verbindungen der Formel



Bevorzugte Vernetzer sind gegebenenfalls modifizierte N-Methylol-Hydroxyethylenharnstoff-Verbindungen, Methylolierungsprodukte auf Basis von Propylenharnstoff oder Ethylenharnstoff/Melamin und insbesondere gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren verschiedenen wasserlöslichen Vernetzern verwendet werden, z.B. eine aus einem unverätherten und einem nur teilweise verätherten Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukt bestehende Mischung.

Geeignete Vernetzer sind im Handel z.B. unter der Bezeichnung ALCOPRINT® (Ciba Spezialitätenchemie) bekannt.

Gewünschtenfalls können noch Vernetzungskatalysatoren verwendet werden.

Als Vernetzungskatalysatoren kommen für das erfindungsgemässe Verfahren z.B. alle üblicherweise als Katalysator für die Knitter- und Krumpffreiausrüstung verwendeten Mittel in Frage, wie sie aus dem Textilhilfsmittelkatalog 1991, Konradin Verlag R. Kohlhammer, Leinfelden-Echterdingen 1991, bekannt sind. Beispiele für geeignete Vernetzungskatalysatoren sind anorganische Säuren, z.B. Phosphorsäure; Lewis-Säuren, z.B. Zinkchlorid, Zirkonoxychlorid, NaBF_4 , AlCl_3 , MgCl_2 ; Ammoniumsalze, z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid; oder Hydrohalogenide, insbesondere Hydrochloride organischer Amine, z.B. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3 \cdot \text{HCl}$. Bevorzugt ist die Verwendung von Ammoniumsalzen oder magnesiumhaltigen Lewis-Säuren und insbesondere von Ammoniumchlorid oder Magnesiumchlorid.

Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit des gefärbten oder bedruckten Fasermaterials und damit zur Erzielung eines bestimmten Griffcharakters können die erfindungsgemäss verwendeten wässrigen Zusammensetzungen noch zusätzlich ein Weichgriffmittel enthalten.

Weichgriffmittel sind in der Textilindustrie bekannt. Es handelt sich hierbei um nichtionogene, anionenaktive, kationische oder amphotere Weichmacher. Eine Sonderstellung nehmen die Emulsionen von Siliconen, meist hochmolekulares α , ω -Dimethylpolysiloxan ein.

Weichgriffmittel auf der Basis von Siliconemulsionen sind bevorzugt. Solche Weichgriffmittel sind im Handel z.B. unter der Bezeichnung ULTRATEX® (Ciba Spezialitätenchemie) bekannt.

Bevorzugt handelt es sich bei den cellulosehaltigen Fasermaterialien um Mischfasern, die Cellulose enthalten, wie z.B. Cellulose/Polyester- oder Cellulose/Polyamid-Mischfasern, insbesondere Cellulose/Polyester-Mischfasern.

Die Fasermaterialien können in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, z.B. als Faser, Filament, Garn, Haufwerk, Gewebe oder Gewirke, vorzugsweise als Gewebe oder Gewirke.

Die Behandlung des Fasermaterials mit der wässrigen Zusammensetzung kann gleichzeitig mit dem Färbe- oder Druckschritt erfolgen. In diesem Fall enthält die Färbezusammensetzung, z.B. die Färbeflotte oder Druckpaste, zusätzlich noch die zuvor genannten, in der wässrigen Zusammensetzung enthaltenden Komponenten, wie Acrylatbinder und Polyesterharz. Bevorzugt erfolgt das Behandeln mit der wässrigen Zusammensetzung vor dem Inkontaktbringen mit dem Dispersionsfarbstoff als Vorbehandlung vor dem eigentlichen Färbe- oder Druckschritt.

Die Vorbehandlungsflotte lässt sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren und vorzugsweise mit dem Foulard

Wird die Behandlung mit der wässrigen Zusammensetzung als Vorbehandlung vor dem Färbe- oder Druckschritt ausgeführt, so unterzieht man das mit der Vorbehandlungsflotte imprägnierte Fasermaterial, in vorteilhafter Weise, einem Trocknungsschritt, z.B. 0,5 bis 10 Minuten bei 80 bis 140°C, insbesondere 1 bis 4 Minuten bei 100 bis 120°C, und führt anschliessend die Kondensation der auf die Faser aufgetragenen Polymermatrix, z.B. 0,5 bis 10 Minuten bei 140 bis 210°C, insbesondere 0,5 bis 4 Minuten bei 150 bis 180°C, aus.

Die erfindungsgemäss verwendete wässrige Zusammensetzung enthält die oben genannten Komponenten (als Trockenmasse) z.B. in den nachfolgend angegebenen Mengen, bezogen auf das Gewicht der Vorbehandlungsflotte :

Acrylatbinder:	2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20	Gew.-%
Polyesterharz:	2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20	Gew.-%
Vernetzer:	0 bis 5	Gew.-%
Weichmacher:	0 bis 10	Gew.-%

Das Färben der cellulosehaltigen Fasermaterialien mit den Dispersionsfarbstoffen kann nach üblichen, für das Färben von Polyesterfasern bekannte Verfahren, z.B. nach dem Thermosolverfahren, im Auszieh- oder Continueverfahren erfolgen. Das Ausziehverfahren ist bevorzugt. Das Flottenverhältnis ist von den apparativen Gegebenheiten, vom Substrat und der Aufmachungsform abhängig. Es kann jedoch innerhalb eines weiten Bereiches gewählt werden, z.B. 1:4 bis 1:100, liegt aber vorzugsweise zwischen 1:6 bis 1:25.

Es ist vorteilhaft, die verwendeten Dispersionsfarbstoffe vor ihrer Verwendung in ein Farbstoffpräparat zu überführen. Hierzu wird der Farbstoff vermahlen, so dass seine Teilchengröße im Mittel zwischen 0,1 und 10 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiermitteln erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete Farbstoff mit einem Dispergiermittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und hierauf im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser Druckpasten und Färbebäder herstellen.

Beim Bedrucken wird man die üblichen Verdickungsmittel verwenden, z.B. modifizierte oder nichtmodifizierte natürliche Produkte, beispielsweise Alginate, British-Gummi, Gummi arabicum, Kristallgummi, Johannisbrotkernmehl, Tragant, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke oder synthetische Produkte, beispielsweise Polyacrylamide, Polyacrylsäure oder deren Copolymere, oder Polyvinylalkohole.

Das Bedrucken kann auch nach dem Tintenstrahldruckverfahren erfolgen. Die Herstellung bedruckter Textilmaterialien mit Tintenstrahldruckverfahren hat in den vergangenen Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Hierbei werden einzelne Tropfen einer Tinte kontrolliert aus einer Düse auf das Substrat gespritzt. Überwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei die nicht für den Druck benötigten Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und in der Regel rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden die Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt, d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. vorteilhafterweise mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (sog. Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemäße Verfahren der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode oder der Drop on

demand-Methode. Die Herstellung der erforderlichen Dispersionsfarbstofftinten sowie die Durchführung des Druckverfahrens sind z.B. in der US-A-6,284,004 beschrieben.

Neben den oben bezeichneten Komponenten kann die Vorbehandlungsflotte oder die Färbezusammensetzung weitere Komponenten, z.B. Stabilisatoren, wie UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Oxidationsschutzmittel etc. enthalten.

Durch die erfindungsgemässe Behandlung wird die Cellulosefaser für Dispersionsfarbstoffe färbbar gemacht. Färbe- und Druckverfahren für Mischfasern werden dadurch wesentlich vereinfacht. So sind mit Farbstoffen einer Farbstoffklasse (Dispersionsfarbstoffe) alle Bestandteile der Fasermischungen gleichzeitig einfärbbar, d.h. neben dem Polyesteranteil einer Cellulose/Polyester-Fasermischung wird mit dem gleichen Farbstoff auch der Celluloseanteil problemlos eingefärbt.

Das erfindungsgemässe Verfahren erfüllt ferner die wichtige Anforderung, dass bei der Anwendung auf Fasermischungen die Anfärbbarkeit des Polyesteranteils vollständig erhalten bleibt, d.h. die auf die Faser aufgetragene Matrix aus Acrylatbinder und Polyesterharz übersteht die Bedingungen einer üblichen Hochtemperaturfärbung für Polyester, z.B. 30 Minuten bei 130°C, unbeschadet.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Färbungen oder Drucke weisen eine sehr gute Lichtechtheit und gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten auf. Es werden ferner faser- und flächenegale Färbungen erhalten.

Die nachfolgend angegebenen Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne die Erfindung auf die konkret angegebenen Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1:

a) Ein Textil-Gewebe aus 100 % gebleichter Baumwolle wird mit einer wässrigen Flotte foulardiert, die die folgenden Zusätze, jeweils als wässrige Formulierung in den angegebenen Mengen, enthält (Flottenaufnahme 70%):

- 100 g/l Acrylatbinder (ALCOPRINT® PB-HC),
- 10 g/l Methylol-Melamin-Vernetzerharz (ALCOPRINT® PFL),
- 50 g/l waschbeständiger Weichmacher (ULTRATEX® FSA),
- 100 g/l wasserlösliches Polyesterharz (Worlée® Pol 192)

Das imprägnierte Gewebe wird dann für 2 Minuten bei 120°C getrocknet und die aufgebrachte Polymermatrix für weitere 2 Minuten bei 180°C kondensiert.

b) 10 g des gemäss a) vorbehandelten Gewebes werden in 100 ml einer Färbeflotte enthaltend

- 0,1 g des Dispersionsfarbstoffs der Formel (4b),
- 0,1 g Dispergator (UNIVADIN® DP),
- 0,1 g Entlüftungsmittel (ALBEGAL® FFD),
- 0,1 g Ammoniumsulfat,

die mit verdünnter Essigsäure auf pH 4,5 gestellt wird, gegeben und in einem Druckbehälter auf 130°C aufgeheizt. Nach 30 Minuten bei 130°C wird die Flotte abgekühlt, die gefärbte Ware entnommen, kalt gespült, 15 Minuten bei 95°C in Gegenwart eines Netzmittels ausgewaschen, nochmals gespült, getrocknet und durch eine Trockenhitze-fixierung (30 Sekunden bei 180°C) fertiggestellt.

Man erhält eine orangene Färbung von hoher Egalität mit guten Allgemeinechtheiten.

Beispiel 2:

Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle eines Baumwollgewebes ein Gewebe aus einer Fasermischung von 50% Baumwolle und 50% Polyester, so erhält man ebenfalls eine orangene Färbung von hoher Egalität mit guten Allgemeinechtheiten.

Beispiele 3 bis 44:

Verfährt man wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des Farbstoffs der Formel (4b) einen der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c), (1d), (1e), (1f), (1g), (1h), (1i), (1j), (1k), (2a), (2b), (2c), (2d), (2e), (2f), (2g), (3a), (4a), (5a), (6a), (6b), (6c), (7), (8a), (8b), (8c), (8d), (9a), (9b), (10a), (11a), (11b), (11c), (12a), (13a), (13b), (13c), (13d), (13e) und (13f), so erhält man ebenfalls Färbungen in den Farbtönen der jeweiligen Farbstoffe von hoher Egalität mit guten Allgemeinechtheiten.

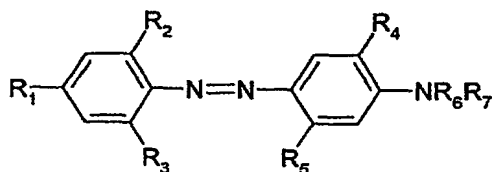
Beispiele 45 bis 86:

Verfährt man wie in Beispiel 2 beschrieben, verwendet jedoch anstelle des Farbstoffs der Formel (4b) einen der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c), (1d), (1e), (1f), (1g), (1h), (1i), (1j), (1k), (2a), (2b), (2c), (2d), (2e), (2f), (2g), (3a), (4a), (5a), (6a), (6b), (6c), (7), (8a), (8b), (8c), (8d), (9a), (9b), (10a), (11a), (11b), (11c), (12a), (13a), (13b), (13c), (13d), (13e) und (13f), so erhält man ebenfalls Färbungen in den Farbtönen der jeweiligen Farbstoffe von hoher Egalität mit guten Allgemeinechtheiten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit einer wässrigen Zusammensetzung behandelt, die ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polyesterharz und einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Acrylatbinder enthält.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Dispersionsfarbstoff der Formel



(1),

worin

R₁ Halogen, Nitro oder Cyano,

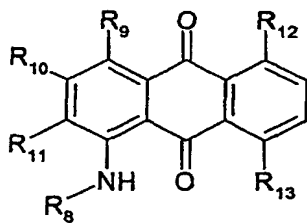
R₂ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R₃ Wasserstoff, Halogen oder Cyano,

R₄ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₅ Wasserstoff, Halogen oder C₂-C₄-Alkanoylamino, und

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, Allyl, C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, sind,



(2),

worin

R_8 Wasserstoff, Phenyl oder Phenylsulfonyl ist, wobei der Benzolring in Phenyl und Phenylsulfonyl gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, Sulfo oder C_1 - C_4 -Alkylsulfonyloxy substituiert

ist,

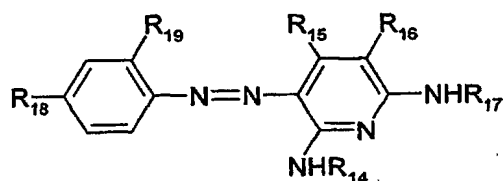
R_9 unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Amino oder Hydroxy,

R_{10} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R_{11} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy, Phenoxy oder den Rest $-O-C_6H_5-SO_2-NH-(CH_2)_3-O-C_2H_5$,

R_{12} Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro und

R_{13} Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro bedeuten,



(3),

worin

R_{14} C_1 - C_4 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist,

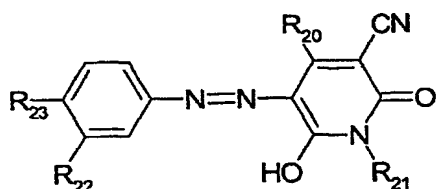
R_{15} C_1 - C_4 -Alkyl,

R_{16} Cyano,

R_{17} den Rest der Formel $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-C_6H_5$,

R_{18} Halogen, Nitro oder Cyano, und

R_{19} Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano bedeuten,



(4),

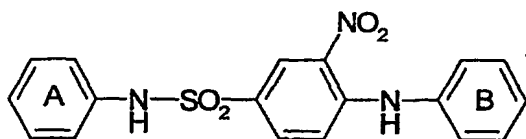
worin

R_{20} C_1 - C_4 -Alkyl,

R_{21} C_1 - C_4 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist, und

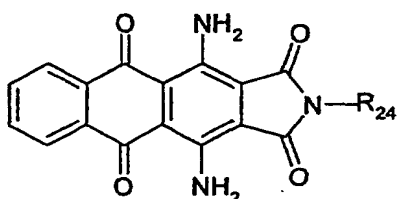
R_{22} den Rest $-COOCH_2CH_2OC_6H_5$ und R_{23} Wasserstoff oder

R_{22} Wasserstoff und R_{23} $-N=N-C_6H_5$ bedeuten, sind,



(5),

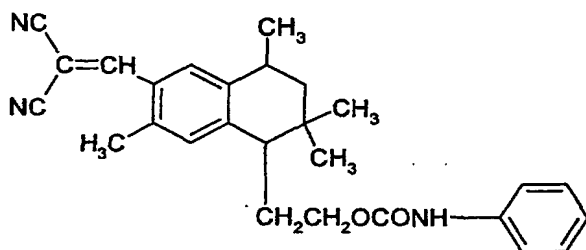
wobei die Ringe A und B unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen substituiert sind,



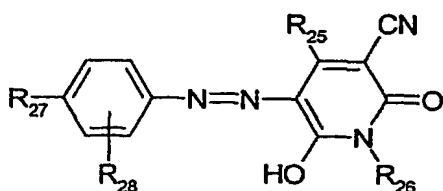
(6),

worin

R_{24} für C_1 - C_4 -Alkyl steht, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoyloxy oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl substituiert ist,



(7),



(8),

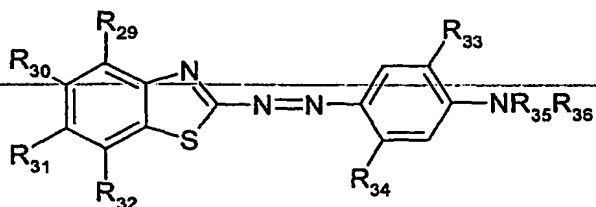
worin

R_{25} C_1 - C_4 -Alkyl,

R_{26} C_1 - C_4 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert ist,

R_{27} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, und

R_{28} Wasserstoff, Nitro, Halogen oder Phenylsulfonyloxy bedeuten,



(9),

worin

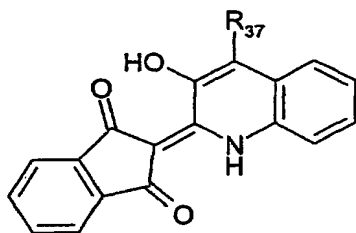
R_{29} , R_{30} , R_{31} und R_{32} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen,

R_{33} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy,

R_{34} Wasserstoff, Halogen oder Acylamino, und

R_{35} und R_{36} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Acetoxy oder Phenoxy substituiert ist, sind

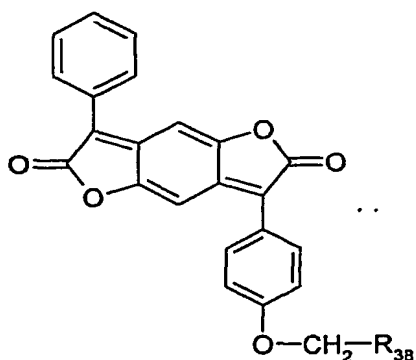
oder der Farbstoff der Formel



(10),

worin

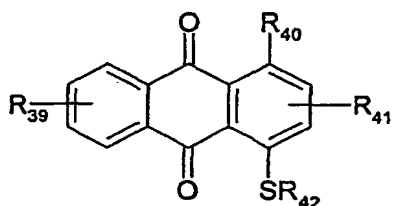
R_{37} Wasserstoff oder Halogen ist,



(11),

worin

R_{38} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Tetrahydrofuran-2-yl, oder einen gegebenenfalls im Alkylteil durch C_1 - C_4 -Alkoxy substituierten C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonylrest bedeutet,



(12),

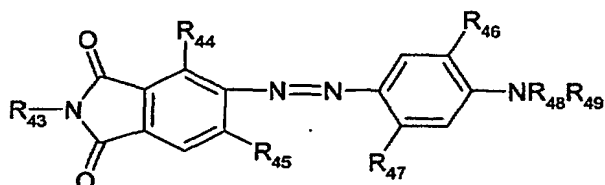
worin

R₃₉ Wasserstoff, gegebenenfalls im Phenylteil durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Thiophenyl,

R₄₀ Wasserstoff, Hydroxy oder Amino,

R₄₁ Wasserstoff, Halogen, Cyano oder gegebenenfalls im Phenylteil durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Thiophenyl, Phenoxy oder Phenyl, und

R₄₂ gegebenenfalls im Phenylteil durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten, oder



(13),

worin

R₄₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₄₄ und R₄₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R₄₆ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₄₇ Wasserstoff, Halogen oder C₂-C₄-Alkanoylamino, und

R₄₈ und R₄₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₄-Alkanoyloxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl oder Phenoxy substituiert ist, sind, entspricht.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung zusätzlich einen Vernetzer enthält.

4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung zusätzlich ein Weichgriffmittel enthält.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung des Fasermaterials mit der wässrigen Zusammensetzung vor dem Inkontaktbringen mit dem Dispersionsfarbstoff als Vorbehandlung ausführt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das mit der wässrigen Zusammensetzung in einem Vorbehandlungsschritt imprägnierte Fasermaterial trocknet und die aufgebrachte Polymermatrix kondensiert.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cellulosehaltigen Fasermaterialien um Mischfasern handelt.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cellulosehaltigen Fasermaterialien um Mischfasern aus Cellulose und Polyester handelt.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Polyesterharz zu Acrylatbinder in der Zusammensetzung 4:1 bis 1:1 beträgt.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial mit einer wässrigen Zusammensetzung behandelt, die ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polyesterharz und einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Acrylatbinder enthält, ergibt egale Färbungen und Drucke mit guten Allgemeinechtheiten und ist in vorteilhafter Weise für cellulosehaltige Fasermischungen, z.B. aus Polyester und Cellulose, geeignet.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.